

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I
C09J175/04	JEZ	8620-4J	
	JFC	8620-4J	
// C08G 18/10	NFT	8620-4J	
18/63	NEP	8620-4J	

発明の数 2 (全14頁)

(21) 出願番号	特願平3-153194	(71) 出願人	591146619 ナショナル・スターチ・アンド・ケミカル ・コーポレーション アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州、 ブリッジウォーター・ファインダー・アベ ニュー、10
(22) 出願日	平成 3 年(1991) 6 月25日	(72) 発明者	ヘンリー・スタンレイ アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州、 セーダー・グローブ、レザーボアー・プレ イス、8
(65) 公開番号	特開平5-311145	(72) 発明者	アーウィン・デービス アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州、 ブリッジウォーター、メードウ・ロード、 678
(43) 公開日	平成 5 年(1993) 11月22日	(74) 代理人	弁理士 江崎 光史 (外 1 名)
(31) 優先権主張番号	8 5 9 5 3 9		
(32) 優先日	1986年 5 月 5 日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	0 4 3 1 4 0		
(32) 優先日	1987年 4 月30日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
		審査官 橋本 栄和	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶剤不含のホットメルトーポリウレタン接着剤組成物

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 以下の段階:

1) 2 ～90重量% の活性水素不含のエチレン系不飽和単量体と10～98重量% のポリオールとを混合し

2) 上記1) の混合物を連鎖移動剤を用いてラジカル重合法によって重合して低分子量重合体とし、

3) 所望のイソシアネート含有量およびイソシアネート指数を得るのに充分なポリイソシアネートを添加し、縮合重合法によって重合するによって製造される、エチレン性飽和樹脂の低分子重合体が内部に重合されている末端イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーより成り、その際該末端イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーが0.25～15% のイソシアネート含有量および 1より大きくそして約 2より大きくないイソシアネート指数を持つ室温で固体の溶剤不含のポリウレタンーホ

10

2

ットメルト接着剤組成物。

【請求項 2】 エチレン系不飽和単量体がアクル酸- またはメタクリル酸 C₁ ～ C₁₂ -エステル、ビニルエステルおよびー エーテル、フマレート、マレエート、スチレン、アクリルニトリル、エチレンおよびこれらの混合物より成る群から選ばれている特許請求の範囲第 1 項記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 3】 ウレタンー プレポリマーがジオールとジイソシアネートとの縮合重合で製造されている特許請求の範囲第 1 項記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 4】 エチレン系不飽和単量体が0.1 ～0.4 の固粘度まで重合されている特許請求の範囲第 1 項記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 5】 ポリオールが置換されたまたは無置換のポリアルキレンー エーテルー グリコールまたはポリヒド

ロキシ- ポリアルキレンエーテル、ポリヒドロキシ- ポリエステル、ポリオールのエチレンオキサイド- またはプロピレンオキサイド付加物およびグリコールのモノ置換エステルより成る群から選ばれている特許請求の範囲第 1 項記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 6】 ポリイソシアネートがエチレンジイソシアネート、エチリデン- ジイソシアネート、プロピレン- ジイソシアネート、ブチレン- ジイソシアネート、ヘキサメチレン- ジイソシアネート、トルエン- ジイソシアネート、シクロペンチレン-1,3- ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4- ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2- ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタン- ジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン- 4,4'- ジイソシアネート、p-フェニレン- ジイソシアネート、m-フェニレン- ジイソシアネート、キシリレン- ジイソシアネート、1,4-ナフチレン- ジイソシアネート、1,5-ナフチレン- ジイソシアネート、ジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、アゾベンゼン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアネート、ジクロロヘキサメチレン- ジイソシアネート、フルフリデン- ジイソシアネート、1-クロロベンゼン-2,4- ジイソシアネート、4,4',4"-トリイソシアネート- トリフェニルメタン、1,3,5-トリイソシアネート- ベンゼン、2,4,6-トリイソシアネート- トルエンおよび4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネートより成る群から選ばれている特許請求の範囲第 1 項記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 7】 遊離イソシアネート含有量が 4% より少ない特許請求の範囲第 1 項記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 8】 遊離イソシアネート含有量が 1% より少ない特許請求の範囲第 7 項記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 9】 1) 2~90重量% の活性水素不含のエチレン系 不飽和単量体と10~98重量% のポリオールとを混合し

2) 上記1)の混合物を連鎖移動剤を用いるラジカル重合法によって重合して低分子量重合体とし、

3) 0.25~15% のイソシアネート含有量および 1より大きくそして約2 より小さいイソシアネート指数を得るのに十分なポリイソシアネートを添加しそして縮合重合法によって重合する粘性付与剤および/または可塑剤の不存在下に120℃で3,000~50,000cps の粘度を有している、室温で固体の溶剤不含のホットメルト接着剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低分子量のアクリル系樹脂を添加することによって凝集- および接着強度に関して改善された低粘度の反応性ウレタン- ホットメルト

接着剤組成物に関する。本発明によれば、アクリル系単量体がポリウレタン- プレポリマーの非イソシアネート構成成分中に重合合体されそして該成分が適当なイソシアネート官能性基と反応して、可塑剤または粘性付与剤を添加する必要なしに適当な被覆用粘度を持つホットメルト接着剤組成物が得られる。

【0002】

【従来技術】ホットメルト接着剤は、如何なる溶剤も含有しておらずまたその必要のない固形分含有量 100% のものである。このものは室温で固体であるが熱を掛けると熔融して液体または流動性状態になり、その状態で基体に塗布される。冷却時に、この接着剤は再び固体状態に復帰しそして接着強度が得られる。このことに関して、ホットメルト接着剤は、固体状態を溶剤の蒸発または除去によってまたは重合によって達成する他の種類の接着剤と相違している。

【0003】必要とされる物理的性質を得る為に、多くのホットメルト接着剤は高温のもとで熔融して塗布されそして冷却時に迅速に接合する熱可塑樹脂物質で調製される。

【0004】また通例には、これらの熱可塑性特性は熱に敏感でありそして穏やかな熱の負荷で失われる接合をもたらす。

【0005】熔融状態で塗布されるホットメルト接着剤組成物は冷却すると固化しそしてその後化学的架橋反応による硬化がポリウレタンの如き特別な熱硬化性物質を用いて製造されている。これらのホットメルト物質は優れた耐熱性を示すがあまり固有の強度を有しておらず、架橋反応を実施する以前にはヘビー・バルサム(heavy balsam)またはグリースに類似している。更に、ポリウレタンを基礎とするホットメルト接着剤は、ポリ塩化ビニルフィルム、マイラー(Mylar: 商標) [DuPont社のポリエステルフィルム] およびアルミニウムの如き多くの市販の基体にとって適切な接着性に欠けている。例えば米国特許第 3,931,077号明細書で教示されている如きある種の熱可塑性樹脂を添加することによってポリウレタン- ホットメルト接着剤の初期接着強度を改善する試みがされている。この熱可塑性樹脂は、しかしながら一般に大きい分子量(即ち、約100,000 より大きい)の物質であり、その添加で接着剤の被覆用粘度が明らかに増加し、塗布を容易にするよう粘度を十分に下げる為に可塑剤または粘性付与剤を別に添加することを必要とする。調製された接着剤の熱い状態での粘度が低下するが、比較的に多量に要求されるこれらの可塑化成分および粘性付与成分の添加がポリウレタン- ホットメルト接着剤の接着特性に、特に接合物の保存後に重大な影響を及ぼす。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】それ故に本発明の課題は、極端に広範囲の基体に対して優れた初期接着性を示

しそして接合物の保存後でも耐熱性である改善されたポリウレタン- ホットメルト接着剤組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、

- 1) 2~90重量% の活性水素不含のエチレン系不飽和単量体と10~98重量% のポリオールとを混合し、
- 2) 上記1)の混合物を連鎖移動剤を用いてラジカル重合法によって重合して低分子量重合体とし、
- 3) 所望のイソシアネート含有量およびイソシアネート 10 指数を得るのに十分なポリイソシアネートを添加し、縮合重合法によって重合することによって製造される、エチレン性飽和樹脂の低分子重合体が内部に重合されている末端イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーより成り、その際該末端イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーが0.25~15% のイソシアネート含有量および 1より大きくそして約 2より大きくないイソシアネート指数を持つ室温で固体の溶剤不含のポリウレタン- ホットメルト接着剤組成物が、捕捉的に粘着性付与剤または可塑剤を添加する必要なしに容易に塗布することができ 20 そして初期凝集強度が改善され並びに硬化接合物の保存後の強度が改善されていることを見出した。更に、この接着剤は、ポリ塩化ビニル、マイラー (Myler: DuPont社のポリエステルフィルム) およびアルミニウムの如き接合の困難な基体を含む広範囲の基体において上記の改善された性質を示す。

【0008】本発明の組成物は、エチレン系不飽和単量体を、ラジカル重合法を用いてポリオール中で重合し、次いでイソシアネート成分を通例の縮合重合法を用いてこの混合物と重合することによって製造される。後者の 30 重合法は、得られるビニル重合体の(固有粘度によって決められる) 分子量を良好に制御するのに有利であり、要するに好ましくない不純物を含まない重合体が製造される。更に、工程数および組成物構成物品数の減少および中間のパッケージングおよび貯蔵の削除が費用の著しい節約をもたらしている。

【0009】ラジカル重合可能な活性水素不含のあらゆるエチレン系不飽和単量体を本発明で用いることができる。通例に用いられる多くのものは、アクリル酸- またはメタクリル酸- $C_1 \sim C_{12}$ - エステル、しかしメチル 40 アクリレート、エチルアクリレート、 n - ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、 n - プロピル- またはイソプロピルアクリレート並びに相応するメタクリレートに限定されない。相容し得る(メタ) アクリレート単量体相互の混合物も用いることができる。ブチル- アクリレートとメチル- アクリレートとの混合物を含むかゝる混合物は従来技術において周知である。追加的なエチレン系不飽和単量体、例えばビニルエステル(例えばビニルアセテートおよびビニルプロピオナート) 、ビニルエーテル、フマレート、マレエート、スチレン、アクリ 50

ルニトリル、エチレン、ビニルエーテル等も、それらの共重合体と同様に用いることができる。個々の単量体の選択は、接着剤の所望の最終的な用途に大きく依存している。例えば当業者は、ある種の単量体を選択することが感圧接着剤をもたらすが、他の単量体は非感圧接着剤をもたらすことを知っている。同様に適当な単量体は構造接着剤、接触接着剤等の調製の為に選択され得る。

【0010】ウレタン- プレポリマーは、通例にはポリウレタン系ホットメルト接着剤組成物の製造に用いられるものである。一般にこのプレポリマーはポリイソシアネートとポリオールとを縮合重合することによって、特にジイソシアネートとポリオールとを重合することによって製造される。用いられるポリオールには、ポリヒドロキシエーテル(置換されたまたは無置換のポリアルキレンエーテルグリコールまたはポリヒドロキシ- ポリアルキレンエーテル) 、ポリヒドロキシ- ポリエステル、ポリオールのエチレンオキサイド- またはプロピレンオキサイド- 付加物およびグリコールのモノ置換エステルが含まれる。

【0011】適するあらゆる有機ポリイソシアネート、例えばエチレンジイソシアネート、エチリデン- ジイソシアネート、プロピレン- ジイソシアネート、ブチレン- ジイソシアネート、ヘキサメチレン- ジイソシアネート、トルエン- ジイソシアネート、シクロペンチレン- 1,3- ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4- ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2- ジイソシアネート、4,4'- ジフェニルメタン- ジイソシアネート、2,2'- ジフェニルプロパン- 4,4'- ジイソシアネート、 p -フェニレン- ジイソシアネート、 m -フェニレン- ジイソシアネート、キシリレン- ジイソシアネート、1,4-ナフチレン- ジイソシアネート、1,5-ナフチレン- ジイソシアネート、ジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、アゾベンゼン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアネート、ジクロロヘキサメチレン- ジイソシアネート、フルフリデン- ジイソシアネート、1-クロロベンゼン-2,4- ジイソシアネート、4,4',4''-トリイソシアネート- トリフェニルメタン、1,3,5-トリイソシアネート- ベンゼン、2,4,6-トリイソシアネート- トルエンおよび4,4'- ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'- テトライソシアネート等を用いることができる。

【0012】ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを、約0.25~約15% 、殊に約10%のイソシアネート含有量のウレタンプレポリマーが得られるような割合で混合する。更に、イソシアネート当量と水酸基当量との比(イソシアネート指数として知られている) は 1より大きいが約 2より大きくあるべきでない。低いイソシアネート指数を維持する場合には、最終的なホットメルト接着剤組成物中の遊離イソシアネート含有量のレベルが約 4% より低く、特に 1% より低く下げることができる。遊離イソシアネートが多量に存在することが、接着剤を

塗布温度に加熱した時に毒気が放出されるので、ホットメルト接着剤の調製に重大な影響を及ぼすことが判っている。また、より多量の遊離イソシアネートは粘度の低下の原因になる。また、重合に用いられるポリイソシアネートの厳密な量はポリオール、ポリオールの量および用いる個々のポリイソシアネートに依存している。一般に上記イソシアネート含有量を達成するのに必要とされるポリイソシアネートの量は最終プレポリマーの約 5% ～約 55% において変動する。

【0013】本発明の最も広い範囲によれば、エチレン系不飽和単量体は比較的に低い分子量をもたらし通例のラジカル重合法を用いて重合することができる。本発明の目的にとって、低分子量とは約 10,000 ～ 30,000 の範囲の分子量を意味する。この低い分子量は反応条件を注意深く監視しそして制御することによっておよび一般にドデシルメルカプタンの如き連鎖移動剤の存在下に反応を実施することによって得ることができる。固有粘度と分子量との間の相関関係は知られており、本発明者は一般に 0.1 ～ 0.4 の固有粘度（テトラヒドロフランとアルコールとの 9:1 の混合物中で測定）に単量体を重合するのが本発明で用いるのに特に有利であることを見出した。得られるホットメルト接着剤を熔融状態で、当業者に知られている技術を用いて接合すべき基体に塗布することができる。ウレタン系ホットメルト接着剤は、雰囲気湿度で時間が掛かって硬化し、架橋ネットワークを形成する。

【0014】本発明のウレタン-プレポリマーを製造する為の一つの方法によれば、エチレン系不飽和単量体を約 2 ～ 90 重量% の量で 10 ～ 98 重量% のポリオールと混合しそしてドデシルメルカプタンの如き連鎖移動剤の存在下に通例のラジカル重合法を用いて重合して、ポリオールに溶解した低分子量の重合体を得る。エチレン系不飽和単量体の重合に続いて、ポリイソシアネートおよびウレタン-プレポリマーの形成反応に必要とされるあらゆる追加的成分を添加しそして反応を通例の縮合重合法を用いて実施する。このようにして、得られる末端イソシアネート基含有プレポリマーは約 5 ～ 90 重量% のウレタン-プレポリマーと 95 ～ 10 重量% の低分子量重合体とを含有しそして基体に熔融状態で塗布することができそして雰囲気湿度にて時間を掛けて硬化して、架橋ネットワークを形成する上記の反応硬化性ホットメルト接着剤を形成する。

【0015】上述の如く、室温で固体である得られるホットメルト接着剤は、120 °C で 3,000 ～ 50,000 cps (135 °C で約 1,500 ～ 25,000 cps) として 108 °C で 10,000 ～ 約 100,000 cps に相当する) の範囲の塗布に適切な粘度であり、それ故に適切な塗布粘度を得る為に粘着性付与剤および/または可塑剤が必要ない。しかしながら、少量の粘着性付与剤または可塑剤は、所望の接着特性に損害を与えない程度に存在するよう添加してもよいことを記しておく。

10 【0016】接着剤は強い耐熱性の接合を形成するように架橋するだけでなく、また、高い初期接着強度および凝集強度を示し、その結果接合した構造物は硬化前ですら既に容易に取り扱うことができそして後続の加工工程に委ねることができる。このものは、ホットメルト接着剤が一般に用いられる広範囲の用途に容易に適合する。特に積層、製本、ビンおよび袋のラベル貼り、自動車室内組立、医学用途の為の不織布製品の製作等——これらに制限されない——を含む、加工工程または殺菌工程で出会うような高度の耐熱性を要求する用途で用いるのに適している。

20 【0017】これらの優れた性質は、一部分においては半内部浸透-および内部浸透ネットワークの形成並びにある場合にはグラフト共重合体の形成に起因すると仮定される。半内部浸透ネットワークは、ウレタン-プレポリマー（熱硬化性）を架橋性の基を含まないラジカル重合性重合体（熱可塑性）と一緒に用いる時に得られるであろう。ラジカル重合した重合体が架橋性基を含む場合には、十分に内部浸透したネットワークが得られるであろう。グラフトは第三水素原子を有している炭素原子を含むウレタン-プレポリマー成分の如きある種のウレタン-プレポリマー成分でも生じる。かかる第三水素原子は、アクリル系単量体またはビニル系単量体に対する潜在的なグラフト位置である。

【0018】

【実施例】本発明を、有利な実施形態である以下の実施例によって更に詳細に説明する。しかしこれらの実施例は説明の目的だけで記したものであり、他に特別に記していない限り、本発明の範囲を制限するものではない。

【0019】実施例 I

40 1 リットルの反応器に冷却器、ガス導入管、ゆっくり添加する為の管、温度計、攪拌機および加熱/冷却用設備を備え付けた。各反応成分は以下のものである:

1. ポリプロピレングリコール (1,000 モル重量)	275.8g
2. 1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールアジペート (分子量 3,000)	88.9g
3. 1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールアジペート (分子量 1,000)	29.3g
4. プチルメタクリレート	17.8g
5. プチルメタクリレート	94.1g

9	10
6. メチルメタクリレート	9.4g
7. メチルメタクリレート	53.6g
8. ドデシルメルカプタン	0.68g
9. ベンゾイル- ペルオキシド	1.7g
10. ベンゾイルペルオキシド	0.6g
11. メチレン- ビスフェニル- ジイソシアネート	131.1g

反応器を乾燥窒素ガスで浄化しそしてゆっくりした乾燥窒素流を反応の間、液面下に導入し泡立てる。1、2、3、4、6、8および9と記した各成分を反応器に添加しそして温度を80℃に上昇させる。80℃で1/2 時間後に 10 5および7の成分を1時間に渡って一様に添加する。更に3時間80℃に維持して反応を行い、その時に10の成分

を添加する。この反応を80℃で更に2時間継続しそして11の成分を添加する。次いで温度を100℃に高めそして3時間維持する。この時点で120mm ~130mm の減圧状態を20~30分間、反応器に負荷しそしてこの反応物をフラスコから熱い状態で注ぎだす。

性質

メタクリレート重合体(%)	25%
ブチルメタクリレートとメチルメタクリレートとの割合	64/36
ウレタン- プレポリマー(%)	75%
イソシアネート基(%)	1.9%
100 ℃での粘度	64,000cps
120 ℃での粘度	25,250cps
室温での粘度	固体
テトラヒドロフラン/ エタノール(9/1) 中での固有粘度	0.18
色	水の白さ~非常に僅かの琥珀色
透明さ	透明乃至非常に僅かの白濁
ウレタン- プレポリマーの分子量計算値	3315
イソシアネート指数	1.6

実施例II

この実験は、系の粘度をウレタン- プレポリマーの分子量を減らすことによって下げている実施例 I におけるの

と同様に、メタクリレート樹脂の分子量を減らすことでそうする別の方法として実施する。全てのファクターは以下のものを除いて同じである:

成分	A	B
ブチルメタクリレート	18.0g	18.0g
ブチルメタクリレート	102.0g	102.0g
メチルメタクリレート	10.1g	10.1g
成分(後続)	A	B
メチルメタクリレート	57.4g	57.4g
ドデシルメルカプタン	0.63g	0.72g
ベンジルペルオキシド	1.8g	1.8g
メチレン- ビスフェニル - ジイソシアネート	168.6g	168.6g
性質:	A	B
メタクリレート重合体(%)	25%	25%
ブチルメタクリレートとメチルメタクリレートとの比 (%)	64~36	64~36
ウレタン- プレポリマー(%)	75%	75%
イソシアネート基(%)	3.1%	3.3%
100 ℃での粘度	53,000cps	51,000cps
120 ℃での粘度	未測定	7,062cps
室温での粘度	固体	固体
THF/エタノール(9/1) 中での固有粘度	0.18	0.15
色	水の白さ~非常に僅かの琥珀色	
透明さ	透明乃至非常に僅かの白濁	

11

12

ウレタン- プレポリマーの分子量計算値

2032

3315

イソシアネート指数

2.0

2.0

実施例III (参考例)

この実施例は、70% のポリプロピレングリコール(分子量1,000)と30% の、プレポリマー中のNCO-含有量 2% とするのに充分なメチレン- ビスフェニル- ジイソシアネ

ートを含有する1,6-ヘキサンジオール- ネオペンチルグリコールアジペート- ジオール(分子量2,000)とで構成されているウレタン-プレポリマーを開示している。

各成分

プロピレングリコール(分子量1,000)

350.0

1,6-ヘキサンジオール- ネオペンチルグリコールアジペート- ジオール(分子量2,000)

150.0

メチレン- ビスフェニル- ジイソシアネート

166.4

操作

1 リットルの反応器に冷却器、ガス導入管、温度計、攪拌機および加熱/ 冷却用設備を備え付けた。この反応器を乾燥窒素ガスで浄化しそしてゆっくりした乾燥窒素流を反応容器に流す。ポリオールを反応器に添加し、温度が80℃に上昇する。この時点でジイソシアネートを添加

し、この反応混合物を100℃に加熱しそして4時間の間この温度に維持する。4時間の加熱時間の後に、反応混合物を反応器から注ぎ出す。

【0020】ウレタン- プレポリマーの性質は以下の通りである:

イソシアネート基(%)

2.3%

100℃での粘度

3,200cps

室温での粘度

80,000cps

色

非常に僅かの琥珀色

透明さ

透明

イソシアネート指数

1.6

IV(比較例)

この例は、ポリウレタン- プレポリマー、熱可塑性樹脂および粘着性付与剤の混合物を用いている米国特許第

3,931,077号明細書に従うホットメルト接着剤を実証するものである。

【0021】

実施例III のプレポリマー

60

CRL 715 (35%のn-ブチルアクリレートと65%のエチレンとより成る

5

共重合体: 製造元 USI社: 溶融指数70)

PRL-300(108℃の軟化点を持つテルペン- フェノール樹脂: 製造元

35

ライヒホルド・ケミカル(Reichhold Chemical))

ウレタン- プレポリマーを三つ首フラスコに入れ、乾燥窒素ガス雰囲気下に167°Fに加熱し、二つの追加成分を添加しそして溶解するまで窒素雰囲気下に攪拌する。この接着剤をIVAと記す。

【0022】二つ目のホットメルト接着剤(IVB と記す)を、上記の如く10部のExxon EX 170(2,400の溶融指数を持ち25%のビニルアセテートと75%のエチレンとより成る)、25部のPRL-300 および65部の、実施例IIIのウレタン- プレポリマーを用いて調製する。

試験

以下の一連の試験は本発明の接着剤の性質およびその効果の程度を明らかにするものである。

硬化したフィルムの抗張力および伸び率:この試験は、フィルムの強度および弾性を測定する。抗張力および伸び率は接着剤としての物質の有用性に関するものである。一般に、高い抗張力および適切な伸び率を有する物質は、一方または両方の性質の弱い物質よりも良好な接着挙動を示す。

【0023】この試験においては、フィルムは約 3~5m 50

ilの厚さの低いエネルギー面において熔融状態からカスチング成形する。(この範囲のフィルムは冷却時に過剰の空隙が発達する比較的重いフィルムとして用いるべきである。)このフィルムは一週間の間、一定の室温(22℃)で50%の湿度の雰囲気曝すことによって硬化する。

接着試験

40 サンプルを、色々な可撓性の基体を用い、1.0 mil の溶融接着剤を該基体に塗布しそして3/8"のパーチクル・ボードに直接的に積層し、該積層物を約 5psi の圧力で10分間冷間圧縮に委ねることによって製造する。全てのサンプルを1週間の間硬化または架橋させる。次いでこれらを1分間に12inchの引っ張り速度の90°剥離試験に委ねる。

耐熱性:大部分のホットメルト接着剤は熱可塑性であり82℃以上の温度に委ねると変形するかまたは流れる。発明者は、175℃までの高温での流れまたは変形に対する耐久性を測定する為に、高温で一連の剪断試験を考案した。

【0024】この試験では、1 mil の接着剤が塗布された3/8"のパーティクル・ボードに5milの剥き出しのアルミニウム・フィルムが重なった部分の剥離を用いる。全てのサンプルを一週間硬化させる。これらのサンプルを1平方inch当たり 1 kg の負荷をかけて108 °Cで空気循環式炉に置く。これらを15分間この温度のもとに残し、次いで温度を120 °Cに高めそして15分間観察し、次いで再び温度を剥離が観察されるまで規則的な間隔をもって上昇させる。

生(green) 強度

この試験は塗布接合した直後の接合を測定する。これは硬化前に未硬化の接着剤の強度を試験するのに重要である。十分な生強度は、重ねた時に互いの基体を保持する為には無ければならないものであり、一方、硬化は雰囲気湿度で進行する。生強度または硬化前の直接的接合強度並びに硬化速度は、十分に硬化する以前に組立ったりまたは積層する工程にとって非常に重要である。

【0025】この試験では、120 °Cで熔融状態の接着剤サンプルを2milのマイラー・フィルムに正確に1.0milの厚さで塗布しそして5milのアルミニウム・フィルムに直接的にはさむ。次いでマイラー/ 接着剤/ フィルムの得られる積層物を直接的におよび記載した時間の後にイン

接着剤試験結果

	5milの剥き出しの アルミフィルム	2milのマ イラー	6milの木目模 様ビニル	4milの浮出し白 色ビニル
I (実施例)	6.5lbs*	4.2lbs*	5.5lbs*	4.5lbs
IIA(実施例)	5.5lbs*	1.5lbs	6.5lbs*	5.5lbs*
III(実施例)	1.7lbs	1.8lbs	6.6lbs*	5.2lbs
IVA(比較例)	7.6lbs*	0.4lbs	0.2lbs	4.0lbs*
IVB(比較例)	6.7lbs*	0.9lbs	7.0lbs*	4.5lbs*

* : 繊維が裂ける

実施例 I およびIIの両方が最も多くの基体に対して優れた接合をもたらし、そして実施例 I はマイラーを含む全ての基体に対して優れた接合をもたらす。接着はパーティクル・ボードの表面の繊維について実施する。実施例

耐熱性の比較

実施例、 比較例	108 °C	120 °C	134 °C	150 °C	162 °C	175 °C
I	OK	OK	OK	OK	13 分で剥離	-
II (A/B)	OK	OK	OK	OK	OK	8時間
IVA	1 分で剥離	-	-	-	-	-
IVB	1 分で剥離	-	-	-	-	-

この試験は、比較例のIVA とIVB(従来技術の例) の耐熱性が弱いことおよび実施例 I およびIIの耐熱性が優れていることを実証している。実施例IIはNCO 含有量の多いタイプであり、最も高い耐熱性を示す。

接合強度の比較

ストロン・テスター(Instron tester)で12inch/ 分にて剥離する。

【0026】120 °Cでの粘度の比較

実施例、比較例	120°Cでの粘度 (サーモセル)
I (実施例)	11,625 cps
IIB(実施例)	5,500 cps
III (実施例)	1,138 cps
IVA(比較例)	9,000 cps
IVB(比較例)	5,000 cps

10 抗張力/ 伸び率の比較

実施例、比較例	極限強度	伸び率(%)
I (実施例)	1,350psi	460 %
IIB(実施例)	3,250psi	440 %
III (実施例)	667psi	440 %
IVA(比較例)	960psi	520 %
IVB(比較例)	200psi	1400 %

実施例III と比較例IVにおいては抗張力が低くそして本発明の実施例 I およびIIでは良好な伸び率と共に増加した抗張力を示している。また、NCO 高含有量である実施例IIにおいては高い強度を示す。

【0027】

IIはマイラーに対してのみ接合に欠陥がある。実施例II I はフィルムとマイラーについて接合に欠陥がある。比較例のIVA はマイラーおよびビニルに付いてそして比較例のIVBはマイラーについて欠陥がある。

15

実施例および比較例

	I	II(A)	III	IVA	IVB
直後(生)	300g	170g	20g	120g	2100g
1 時間	375g	170g	25g	205g	1800g
2 時間	375g	172g	65g	206g	1850g
3 時間	363g	180g	125g	375g	1800g
24時間	1200g	680g	700g	425g	1900g
48時間	1200g	未測定	未測定	272g	908g
1 週間	1500g	未測定	未測定	91g	771g

上記の試験は、本発明のホットメルト接着剤が接合強度および特に保存後の耐熱性に関して、アクリルの添加さ

性質:

メタクリレート重合体(%)	25%
ブチルメタクリレートとメチルメタクリレートとの割合	64/36
ウレタン- プレポリマー(%)	75%
イソシアネート基(%)	2.0%
100 °Cでの粘度	18,000cps
室温での粘度	固体
テトラヒドロフラン/ エタノール(9/1) 中での固有粘度	0.15
色	水の白さ乃至非常に僅かの琥珀色
透明さ	透明乃至非常に僅かの白濁
イソシアネート指数	1.6

実施例VI

この実験は、ドデシル-メルカプタン連鎖移動剤をメタクリレート重合体の分子量を増加させる為に0.54g に減

メタクリレート重合体(%)	25%
ブチルメタクリレートとメチルメタクリレートとの割合	64/36
ウレタン- プレポリマー(%)	75%
イソシアネート基(%)	3.0%
100 °Cでの粘度	72,000cps
120 °Cでの粘度	16,250cps
室温での粘度	固体
THF/エタノール(9/1) 中での固有粘度	0.15
色	水の白さ乃至非常に僅かの琥珀色
透明さ	透明乃至非常に僅かの白濁
イソシアネート指数	1.6

実施例VII

この実施例は、以下の点で実施例 I の変形である:

- 1)メタクリレート重合体とウレタン- プレポリマーとの比を25/75 から30/70 に変える。
- 2)ブチルメタクリレートとメチルメタクリレートとの比を64/36 から80/20 に変える。
- 3)ウレタン- プレポリマーの構成を、ポリプロピレング

各成分

ポリプロピレングリコール(1,000分子量)	300.3g
ブチルメタクリレート	23.0g
ブチルメタクリレート	130.6g
メチルメタクリレート	5.8g
メチルメタクリレート	32.6g

16

れていないプレポリマーおよび米国特許第 3,831,077号明細書に記載のものより優れた性質であることを明らかに示している。以下の実施例は、本発明を色々な観点から実証する為に、最も優れた実施態様の変形を具体化している。

実施例V

実施例 I の操作を、0.8 g のドデシル-メルカプタンを0.68g の替わりに用いることを除いて繰り返す。この変更は生成物のメタクリレート共重合体部分の分子量を低下(固有粘度の低下によって示される)させそしてそれ故に生成物の粘度を低下させる。

【0028】

らすことを除いて実施例 I における如く実施する。それ故、実施例IIに匹敵する如き粘度に増加する。

【0029】性質は以下の通りである:

メタクリレート重合体(%)	25%
ブチルメタクリレートとメチルメタクリレートとの割合	64/36
ウレタン- プレポリマー(%)	75%
イソシアネート基(%)	3.0%
100 °Cでの粘度	72,000cps
120 °Cでの粘度	16,250cps
室温での粘度	固体
THF/エタノール(9/1) 中での固有粘度	0.15
色	水の白さ乃至非常に僅かの琥珀色
透明さ	透明乃至非常に僅かの白濁
イソシアネート指数	1.6

リコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール- アジペート-メチレン- ビスフェニルジイソシアネートからプロピレングリコール- メチレン- ビスフェニルジイソシアネートに変える。

【0030】この実施例を以下の量を用いて実施例 I と同様に実施する。

17

ドデシルメルカプタン
 ベンゾイル- ペルオキシド
 ベンゾイルペルオキシド
 メチレン- ビスフェニル- ジイソシアネート

18

0.3g
 1.9g
 0.6g
 147.8g

性質は以下の通りである:

メタクリレート重合体(%)	30.0%
ブチルメタクリレートとメチルメタクリレートとの割合	80/20
ウレタン- プレポリマー(%)	70.0%
イソシアネート基(%)	3.9%
100 °Cでの粘度	104,000cps
室温での粘度	固体
THF/エタノール(9/1) 中での固有粘度	0.19
色	水の白さ
透明さ	透明乃至非常に僅かの白濁
イソシアネート指数	2.0

実施例VIII

この実施例は、種々のアクリレート単量体を用いて実証

している。この実施例は下記の各成分を用いて実施例 I と同様に実施する。

各成分

ポリプロピレングリコール(1,000分子量)	326.4g
ブチルメタクリレート	150.0g
ドデシルメルカプタン	0.3g
ベンゾイル- ペルオキシド	2.0g
メチレン- ビスフェニル- ジイソシアネート	122.8g

性質:

アクリレート重合体(%)	25.0%
ウレタン- プレポリマー(%)	75.0%
イソシアネート基(%)	1.7%
100 °Cでの粘度	7,200cps
室温での粘度	<2.8×10
THF/エタノール(9/1) 中での固有粘度	0.15
色	褐色
透明さ	不透明
イソシアネート指数	1.5

実施例IX

この実施例ではメチレン- ビスフェニル- ジイソシアネ

ートの他にイソシアネートを用いた。この実施例は以下の成分を用いて実施例 I における如く行った。

処方

ポリプロピレングリコール(1,000分子量)	275.7g
1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチル- アジペートジオール (分子量2,000)	118.2g
ブチルメタクリレート	17.8g
ブチルメタクリレート	94.1g
メチルメタクリレート	9.1g
メチルメタクリレート	53.6g
ドデシルメルカプタン	0.68g
ベンゾイル- ペルオキシド	1.7g
ベンゾイル- ペルオキシド	0.6g
メチレン- ビスシクロヘキシル- ジイソシアネート	137.4g
ジブチル錫ジラウレート	0.08g

性質:

メタクリレート重合体(%)	25.0%
---------------	-------

19	20
ブチルメタクリレートとメチルメタクリレートとの割合	64/34
ウレタン- プレポリマー(%)	75.0%
イソシアネート基(%)	2.2%
120 °Cでの粘度	5,000cps (推定)
室温での粘度	固体
THF/エタノール(9/1) 中での固有粘度	0.13
色	水の白さ
透明さ	透明
イソシアネート指数	1.6

実施例X

10 る。この反応も実施例 I の操作を用いて実施する。

この実施例では、硬化速度を促進する為に触媒を添加す

処方

ポリプロピレングリコール(1,000分子量)	275.7g
1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチル アジペートジオール (分子量2,000)	118.2g
ブチルメタクリレート	17.8g
ブチルメタクリレート	94.1g
メチルメタクリレート	9.4g
メチルメタクリレート	53.6g
ドデシルメルカプタン	0.68g
ベンゾイル- ペルオキシド	1.7g
ベンゾイル- ペルオキシド	0.6g
メチレン- ビスシクロヘキシル- ジイソシアネート	131.1g
ジブチル錫ジラウレート	0.30g

性質:

メタクリレート重合体(%)	25%
ブチルメタクリレートとメチルメタクリレートとの割合	64/34
ウレタン- プレポリマー(%)	75%
イソシアネート基(%)	1.9%
100 °Cでの粘度	84,000cps
室温での粘度	固体
THF/エタノール(9/1) 中での固有粘度	0.17
色	水の白さ乃至非常に僅か琥珀色
透明さ	霞の様な濁り
イソシアネート指数	1.6

実施例XI

ンに替えて実施例 I を繰り返す。各成分および性質は以下の通りである。

この実施例では、アクリレート共重合性単量体をスチレ

処方

ポリプロピレングリコール(1,000分子量)	275.7g
1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチル アジペートジオール (分子量2,000)	118.2g
スチレン	174.9g
ドデシルメルカプタン	0.68g
ベンゾイル- ペルオキシド	1.7g
ベンゾイル- ペルオキシド	0.6g
メチレン- ビスフェニル- ジイソシアネート	131.1g

性質:

スチレン重合体(%)	25%
ウレタン- プレポリマー(%)	75%
イソシアネート基(%)	1.7%

21	22
室温での粘度	固体
THF/エタノール(9/1) 中での固有粘度	0.23
色	黄色味を帯びる
透明さ	濁り
イソシアネート指数	1.6

実施例 XII

アクリレート共重合体をビニルアセテートに替えて実施

例 I を繰り返す。各成分および性質は以下の通りである。

各成分

ポリプロピレングリコール(1,000分子量)	275.7g
1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチル アジペートジオール (分子量2,000)	118.2g
ビニルアセテート	174.9g
ドデシルメルカプタン	0.68g
ベンゾイル-ペルオキシド	1.7g
ベンゾイル-ペルオキシド	0.6g
メチレン-ビスシクロヘキシル -ジイソシアネート	137.4g

性質:

ビニルアセテート重合体(%)	25%
ウレタン-プレポリマー(%)	75%
イソシアネート基(%)	2.0%
121 °Cでの粘度	1800cps
室温での粘度	$< 4 \times 10^6$ cps
THF/エタノール(9/1) 中での固有粘度	0.15
色	琥珀色を帯びる
透明さ	濁る
イソシアネート指数	1.6

実施例 XIII (参考例)

この実施例は、本発明の実施形態に従ってホットメルト
接着剤を製造する為に市販の低分子量重合体を添加する
場合を実証している。エルバシット(Elvacite)2013は、

デュポン(DuPont)社から入手できる固有粘度0.2 の64
% ブチルメタクリレート/36%メチルメタクリレート-共
重合体である。このエルバシットを、使用直前にデシケ
ータで24時間減圧乾燥する。

各成分

ポリプロピレングリコール(1,000分子量)	472.9g
1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチル アジペートジオール (分子量2,000)	202.7g
エルバシット 2013	300.0g
メチレン-ビスフェニル-ジイソシアネート	224.9g

操作: ポリオールおよびエルバシット 2013 を反応器に
導入し、エルバシットが溶解するまで 100°Cに加熱す
る。その時点でメチレン-ビスフェニル-ジイソシアネ

ートを添加しそして反応を 100°Cで 3時間実施する。10
0 °Cで 3時間の後に反応混合物を反応器から熱い状態で
注ぎ出す。このサンプルは以下の性質を有している:

性質:

メチルアクリレート重合体(%)	25%
ウレタン-プレポリマー(%)	75%
イソシアネート基(%)	2.0%
100 °Cでの粘度	86,000cps
120 °Cでの粘度	8,000cps
室温での粘度	固体
THF/エタノール(9/1) 中での固有粘度	0.25

色 水の白色
透明さ 透明乃至非常に僅かに白濁

23	24
イソシアネート指数	1.6
試験結果	
極限抗張力	1,700psi
伸び率(%)	400%
120 °Cでの粘度安定性:	
最初	8,000cps
8 時間後	12,125cps
接合強度(フォイル/ マイラー):	
直後	908g
1 時間	1025g
2 時間	1040g
3 時間	1100g
24時間	1750g
接着試験(90 °C剥離):	
マイラー	1.7 lbs
5milのフォイル	5.5 lbs
木目模様ビニル	6.9 lbs
白色ビニル	5.7 lbs
耐熱性(2psi):	
180°C	OK
120°C	OK
134°C	OK
150°C	OK
162°C	10分後に剥離

実施例 XIV

初期(生)強度特性を比較する目的で、追加的接着剤(1~4 と記す)を上述の操作を用いて本発明に従って製造する。五つの接着剤を米国特許第 3,968,089号明細書の実施例II、III、IV、VおよびIX(それぞれ 5~9 と記す)に従って製造する。

【0031】用いた原料の各成分およびその量(g)を後記の第I表に示す。

【0032】固有粘度、イソシアネート指数および室温での粘度を第II表に示す。

【0033】

第II表			
接着剤	固有粘度	イソシアネート指数	室温での粘度 (cps) Pa
1	0.11	1.9	固体
2	0.18	1.6	固体
3	0.15	1.6	固体
4	0.17	1.6	固体
5	0.09	12.9	74,000
6	0.09	12.0	17,440
7	0.07	16.5	1,960
8	0.09	21.1	1,520
9	0.09	13.1	31,000

以下の試験法は、各接着剤の初期(生)強度性能を試験

する為に用いる。試験の結果を第III 表に記載する。

剥離試験:木目模様のビニル基体に約120 °Cに加熱した接着剤を(直接または移して) 1.0 ~1.5 mil の厚さで塗布し、3/8"の厚さのパーチクル・ボードと一緒に 3~5秒間 5lbs の圧力で圧縮する。このサンプルを剥離試験機、例えばインストロン(Instron) テスターで5"/ 分の速度で90° の角度にて剥離する。(サンプルの寸法: 1/2"の幅、3 ~4"の長さ)。このサンプルを圧縮の直後(即ち 1~2 分以内)に剥離する。

ラップ剪断性:5milの標準寸法のアルミニウムに約120 °Cに加熱した接着剤を(直接または移して) 2 ~3milの厚さで塗布する。塗布されたアルミニウムを3/8"の厚さのパーチクル・ボードと一緒に 3~5 分間約 5lbs の圧力で圧縮する。サンプルを引っ張り試験機(例えばインストロン- テスター) で0.2 inch/ 分の速度で180 ° の角度で引っ張る。(サンプルの寸法= 1/2"× 1/2" 接合面積)。このサンプルを、圧縮の直後(即ち 1~2 分以内)に引っ張る。

【0034】第III 表

接着剤	剥離(lbs/ inch)	ラップ剪断性(lbs/ inch)
1	4.2~4.4	31.5
2	4.0~4.0	18.2
3	1.0~1.1	9.3
4	1.4~1.7	15.1
5	初期接合無し	初期接合無し

25

26

- 6 初期接合無し 初期接合無し
 7 初期接合無し 初期接合無し
 8 初期接合無し 初期接合無し
 9 初期接合無し 初期接合無し

種々の変形および変更例が上記の本発明の実施形態であり、特許請求の範囲に規定した本発明の範囲を逸脱して

いないことおよびそれ故に明細書中に記載されている全ての発明を実証する必要はなく且つ上記実施例は本発明を限定するものでないことは明らかである。

【0035】

【表1】

第 1 表

接着剤	イソシアンネート	量	ポリエスチル	ポリオール	量	ポリエーテル	量	樹脂または単量体	量
1 ^A	メチレンビス-フェニル-ジイソシアネート	84.0	1,6-ヘキサンジオール-ネペアジベート(分子量2,000)	—	350.0	—	—	エチルメチル-アクリレート共重合体	144.7
2 ^B	メチレンビス-フェニル-ジイソシアネート	112.5	1,6-ヘキサンジオール-ネペアジベート(分子量2,000)	—	101.4	ポリプロピレン(分子量1,000)	236.5	メチル/ブチル-アクリレート共重合体	150.0
3 ^B	メチレンビス-フェニル-ジイソシアネート	133.7	1,6-ヘキサンジオール-ネペアジベート(分子量2,000)	—	118.2	ポリプロピレン(分子量1,000)	275.7	メチルメタクリレート-ブチルメタクリレート	63.0
4 ^D	メチレンビス-フェニル-ジイソシアネート	133.7	1,6-ヘキサンジオール-ネペアジベート(分子量2,000)	—	118.2	ポリプロピレン(分子量1,000)	275.7	メチルメタクリレート-ブチルメタクリレート	111.9
5	ポリメチレンポリフェニル-ジイソシアネート	199.8	—	—	—	ポリエチレン-ポリプロピレン(分子量5,500)	200.0	スチレン-アクリロニトリル	15.0
6	ポリメチレンポリフェニル-ジイソシアネート	225.0	—	—	—	ポリエチレン-ポリプロピレン(分子量5,500)	225.0	スチレン-アクリロニトリル	25.0
7	ポリメチレンポリフェニル-ジイソシアネート	450.0	—	—	—	ポリエチレン-ポリプロピレン(分子量5,500)	450.0	スチレン-アクリロニトリル	50.0

【0036】

【表2】

第 I 表 (続き)

接着剤	イソシアンネート	量	ポリエステル	ポリオール	量	ポリエーテル	量	樹脂または単量体	量
8	トルエン、ジ イソシアネー ト	450.0	—	—	—	ポリエチレン ポリプロピレ ン (分子量5,500)	450.0	スチレン アクリロニトリル	50.0 50.0
9	ポリメチレン ポリフェニル ポリアイソシ ネート	450.0	—	—	—	ポリエチレン ポリプロピレ ン (分子量4,000)	225.0	スチレン アクリロニトリル	50.0 50.0

(A) 実施例Ⅷの操作

(B) 実施例Ⅷの繰り返し

(C) 実施例 I と同様

(D) 1.4g のベンゾイルペルオキシド、3.5 g のアゾビスイソプロピロニトリルおよび開始剤としての1.4gのアセチルペルオキシドおよび連鎖移動剤としての0.68g のドデシルメルカプタンを用いて製造したアプレポリマー中で樹脂を重合した。

フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 昭49-98445 (J P, A)
 特開 昭50-122534 (J P, A)
 特開 昭52-37936 (J P, A)
 特開 昭53-21236 (J P, A)
 特開 昭52-123436 (J P, A)
 特開 昭63-6076 (J P, A)